

高磁化Fe-Co合金の希土類元素添加および多層化による磁歪の制御と磁気特性

著者	嶋 敏之
号	1599
発行年	1993
URL	http://hdl.handle.net/10097/6872

氏 名	嶋 敏 之
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学 位 論 文 題 目	高磁化 Fe-Co 合金の希土類元素添加および多層化による 磁歪の制御と磁気特性
指 導 教 官	東北大学教授 藤森 啓安
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 藤森 啓安 東北大学教授 本間 基文 東北大学教授 深道 和明 東北大学教授 平賀 賢二

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

磁性材料の高性能化のためには、高飽和磁化を有する材料が望まれ、さらにその材料の結晶磁気異方性定数および磁歪定数を制御することが重要である。高飽和磁化を有する材料の結晶磁気異方性の制御は、古くから組成の制御によって、また近年では非晶質化など組織の制御によって行われている。しかし、磁歪定数は組成の制御による方法だけで他の方法による研究は行われていない。

高飽和磁化を有する材料としては、室温において合金中最大の飽和磁化を有する $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ 合金が挙げられるが、この合金は磁気異方性と磁歪の制御が困難なために実用材料としての活用が充分ではない。唯一の例として、その Fe-Co 合金結晶の持つ正の大きな磁歪を非磁性元素である Si や Al を添加することで低減する方法があるが、それにより保磁力は減少するが、非磁性元素を多量に添加しているために飽和磁束密度は 20kG を下回るため磁性材料としては利用できていない。そこで、Fe-Co 合金の高い飽和磁化を保ちつつ磁歪を制御する方法の開発が長年要望されてきた。

本研究では、まず希土類元素が一般に Fe 系遷移元素と合金化すると遷移金属の磁気異方性や磁歪を大きく変える効果を持っていることに着目して、 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{RE}_x$ (RE: 希土類元素) なる合金を作成し、磁歪および磁気特性に及ぼす各希土類元素の添加効果およびその添加濃度による変化を調べた。次に多層化技術を用いて負の磁歪を有する Ni-Co 合金との積層化を行い、Fe-Co/Ni-Co 多層膜を作成し、多層薄膜化による磁歪の効果、並びにそれに伴って現れる磁気特性につ

いて調べた。

第2章 実験方法

一般に Fe 系遷移元素と希土類元素は金属間化合物を作り、置換ないし侵入型の固溶合金にはなりにくい。しかし、30at%Co の Fe-Co 合金の高い磁化を生かし、かつ希土類元素添加で磁歪を制御するためには、希土類元素を bcc Fe-Co 合金に固溶されることが望ましい。そこでそのような合金をスパッタ法で作成し、非平衡状態で bcc Fe-Co 合金に希土類元素を固溶させることを試みた。また、磁歪を正確に測定するために試料としてバルク状のものが望ましい。そこで、スパッタ法には高速3極 DC スパッタ法を用い、バルク状試料(厚さ 0.1~0.2mm, 径約12mmの円盤)を作成した。また、多層膜の作成には RF スパッタ法を用いて並ガラス基板上に交互に成膜することによって作成した。磁歪はバルク状の試料の場合にはストレインゲージ法を用いて、薄膜試料では光てこ法を用いて室温にて測定した。また、飽和磁歪をスパッタ試料の一部を使って VSM により求めた。さらに、結晶構造は X 線回折法 (Cu K α), 透過電子顕微鏡 (TEM) 及び高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) により評価し、膜の組成は ICP 発行光を用いて決定した。

第3章 希土類元素添加による磁歪の制御

bcc Fe-Co 合金に希土類元素 (Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) を少量 (0.3~2.0.at%) 添加したときの磁歪および磁気特性の変化を調べた。その結果、磁歪は図1に示すように全体的に

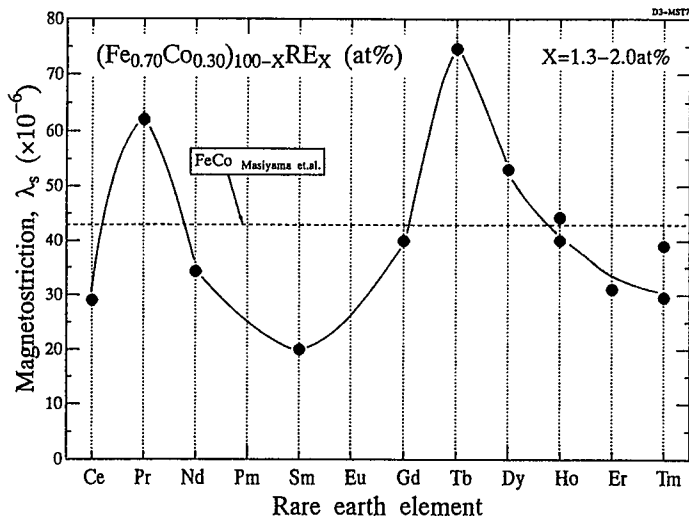


図1. 希土類元素添加による磁歪の変化

1 イオンモデルと類似の挙動を示しことが判明した。また、磁歪を増加させる元素としては Pr, Tb および Dy, 逆に磁歪を減少させる元素は Ce, Nd, Sm, Gd, Er, および Tm であり、なかでも Sm 添加において磁歪は急激に減少することが明らかとなった。

また、希土類元素を約 2 at% まで添加した試料の飽和磁化の値は約 210emu/g の値を保持して

おり、保磁力は Tb および Sm 以外の元素では、添加濃度が増加するにつれて減少することも判明した。

第 4 章 Fe-Co 合金の Sm, Ho, Er 添加濃度による磁歪と磁気特性の変化

第 3 章の結果から各希土類元素において磁歪を減少する効果のある元素として Ho, Er および Sm を選択し、磁歪、構造および磁気特性について調べた。図 2 に希土類元素の添加濃度を変化さ

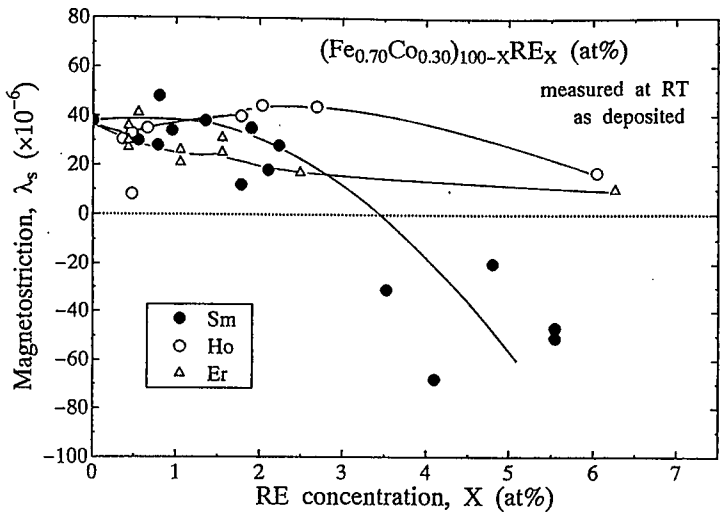


図 2. 希土類元素の添加濃度による磁歪の変化

せたときの磁歪の変化を示す。Ho および Er を Fe-Co 合金に約 6 at% まで添加した場合、磁歪の急激な変化は見られず、負の磁歪は得られない。これに対して 3.5at% 以上の Sm を添加した試料では負の磁歪が得られた。このことから零磁歪は約 3 at% Sm において実現されることが分かった。

また、TEM 観察から Sm の添加は結晶粒径の微細化に寄与することが分かった。図 3 に Sm 添加のバルク試料の X 線回折の結果を示す。このように Sm 添加濃度が 4.8at% までの試料においては他の化合物のピークは見られず bcc 構造を示しており、5.5at% の添加では非晶質構造を取ることが分かる。この結果は示差熱分析および電子回折の結果からも確かめられた。これらの結果を総合し、Fe-Co-Sm 合金の構造を考えると、Sm は bcc に過飽和に固溶しているものと考えられるが、非晶質構造をとる以前の状態が Sm を含む

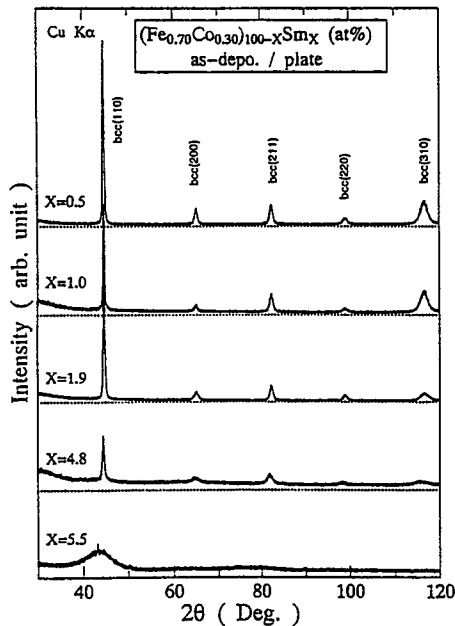


図 3. Sm の添加濃度を変化させた試料の X 線回折パターン

bcc 構造のなか、本実験では検出されないほどのわずかな Sm 基化合物ないしは非晶質相との混合状態のなかは明確に出来なかった。

また、軟磁気特性の評価をするために Rf スパッタ法により試料を作成したところ、Fe-Co-Sm 薄膜の保磁力は、約 3 at% Sm 添加濃度付近において最小値が得られた。これは図 2 に示すように軟磁性発生原因の最も基本的な因子である零磁歪が Sm の効果により実現されたためと考えられる。

第 5 章 多層化による FeCo 合金の磁歪と磁気特性の変化

正の大きな飽和磁歪を有する $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ を負の大きな飽和磁歪を有する $\text{Ni}_{75}\text{Co}_{25}$ 合金と多層化し、多層化による磁歪および磁気特性の変化を調べた。作成した多層膜は断面 TEM 観察より、良好な多層構造を有していることが確認された。図 4 に Fe-Co-Ni 3 元単層膜 (Δ) と $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}/\text{Ni}_{75}\text{Co}_{25}$ 多層膜 (\circ) および計算により求めた多層線 (実線) の磁歪の変化をそれぞれ示す。Fe-

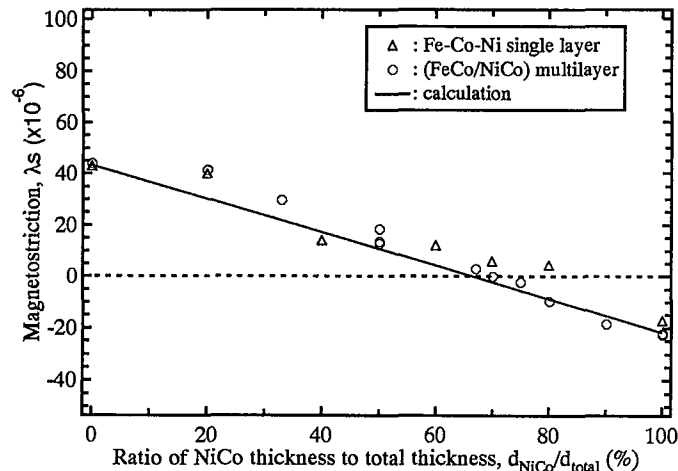


図 4. 単層膜および多層膜の磁歪の変化

Co-Ni 3 元単層膜では磁歪は結晶構造に大きく依存するのに対して、 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}/\text{Ni}_{75}\text{Co}_{25}$ 多層膜では Ni-Co 層厚比の増加に伴い直線的に磁歪が減少し、層厚比が 70% において磁歪の値は零になり、それ以上において負の磁歪が容易に得られる。また計算により多層膜の磁歪の変化を求めた結果、磁歪の値はほぼ直線的に減少することが判明し、実験結果とよい一致を示した。また、Ni-Co 層厚比が 20% の多層膜では Fe-Co とほぼ同等な磁歪の値を有しながら、弱磁場での磁歪曲線の立ち上がりが改善され、多層化によって容易に飽和する。

飽和磁化は単純に Fe-Co 合金と Ni-Co 合金らを直線で結んだように減少し、保磁力は、多層化により磁歪の絶対値が小さくなる多層膜で小さくなることが確認された。

第 6 章 総 括

本研究で得られた成果を総括し、本研究の意義を述べた。本研究は高い磁化を有する Fe-Co 合金の磁歪を制御に関する基礎的な方法として Fe-Co 合金に少量の希土類元素を添加すること、及び Fe-Co 合金を Ni-Co 合金と多層化することを行い、これらがそれぞれ磁歪の制御に関して有効な方法であることを明らかにした。

審 査 結 果 の 要 旨

Fe 側の Fe-Co 合金は強磁性合金中で最大の磁化を有しながら磁気異方性と磁歪の制御が困難なために実用磁性材料として十分に活用し得ていない。本研究は、この高磁化の Fe-Co 合金の磁歪を制御することを目的に、磁歪に及ぼす希土類元素の添加効果と多層薄膜化の効果、並びに、それに伴う磁気特性の改善について研究した成果をまとめたもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章では、スパッタ法による希土類元素添加合金と多層薄膜の作製法、並びに構造と各種物性の測定法について述べている。

第 3 章では、磁化が最も大きい Fe-30at% Co 合金に一連の希土類元素 (R) を 0.3~2 at% 一定量添加したスパッタ 3 元合金を作り、それらの磁化と磁歪を調べている。その結果、R 添加で磁化の低下は少ないが、磁歪は大きく変わり R の種類によって増加あるいは減少することを見出している。この減少は Fe_{17}R_2 化合物の磁歪の R 依存性あるいは 1 イオンモデルによるそれと類似していることを述べている。

第 4 章では、第 3 章で磁歪の減少が確認された Sm, Ho および Er 添加合金について、磁歪の R 濃度依存性を調べ、Sm 添加の場合には磁歪は約 3 at % で零となりそれより高濃度側で負になることを見いだしている。これは軟磁性材料として注目され、実際に 3 at% Sm 近傍で保磁力が 2 Oe の極小値を示すことを確認している。次いで、これら Fe-Co-R 3 元合金の構造と組織を調べ、約 5 at% R 以下では大きな内部歪みのある bcc 構造でそれ以上では非晶質であることを見いだしている。

第 5 章では、正磁歪の Fe-30at% Co 合金と負磁歪の Ni-25at% Co 合金とを薄膜状に多層化した場合の磁歪の変化を調べている。両合金層をナノメートル厚で交互に多層化すると膜厚比を変えるだけで磁歪は正から負へ連続的に変化することを見いだしている。また、その変化を弾性力学に基づいて考察している。さらに、零磁歪付近で保磁力約 1 Oe の軟磁気特性が得られることを明らかにしている。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、高磁化の Fe-Co 合金の磁歪を制御する方法として、少量の希土類元素添加、及び負磁歪合金との多層化がそれぞれ有効であることを明らかにし、それにより高磁化の Fe-Co 合金を軟磁性材料として理容できる道を開いたもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。